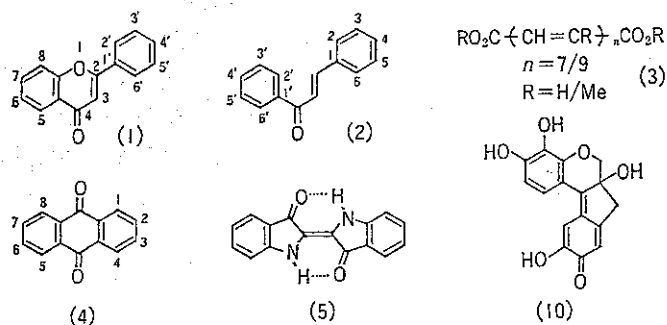


# 【特集】天然色素の一側面——自然に学び自然を超える——



北尾 悌次郎

天然色素には自然に学び、自然を超えるという化学者の夢を語る側面がある。

ものを染める色素の歴史は古く、天然物に色素源を求めた。有機化学が進歩するとともに、天然色素の分解、分析によって化学構造の解明と化学合成へと進み、鮮明度、着色力、堅牢度、染着性など天然色素の性能をしのぐ多彩な合成染料が数多く開発された。これによって、その昔、王侯の座でしか許されなかった優雅な色彩さえも我々の身近なものとした。さらに、色素の発色・消色メカニズムの解明、理論づけとともに、色素に秘められたさまざまな機能を発掘し、先端技術に基づく機能性色素への展開を契機に、この分野は再び世の熱い視線を浴びるに至った。

## 1 色を求めて—天然色素

「人がものを彩色する」ことにより、ものに新しい生命と息吹きが生まれてくる。色は言葉となり、思想となり、感情となり、情緒となる<sup>1)</sup>。

古代文明の発生した三つの文化圏で、基本的に色がどのような形態で発生し、そしてどのような性質をもち、どのように発展を遂げたのだろうか。

ヨーロッパ文化圏の基本的思想を形成するものは石である。ヨーロッパは大理石の白を理想カラーとするモノカラーの世界であるという。ここにポリカラーの世界をもちこんだのが、オリエント

に端を発するキリスト教であって、モザイク、ステンドグラスの多彩な世界を開き、中世には紋章やタータン・チェックのシンボルカラーとして、17世紀にはインド更紗などのカラフルな染織品が導入され、多彩な色はますます重要になった<sup>2)</sup>。

オリエント文化圏では文化創造の素材が土であって、煉瓦や陶器が作られ、素焼き土器の黄土色やベージュ色がほとんど



A Part of Natural Dyes—Man Learns from Nature and Then Overcomes the Limit of Functions of Nature.

Teijiro KITAO 大阪府立大学教授 (工学部応用化学科) 工学博士

筆者紹介 【経歴】昭和29年大阪府立大学工学部応用化学科卒業、35年同大学院博士課程修了、大阪府立放射線中央研究所、大阪府立大学助教授を経て50年から現職。【専門】有機合成化学。【おもな著書】“有機工業化学”第6版、朝倉書店ほか多数。【連絡先】591 大阪府堺市百舌鳥梅町4-804 (勤務先)。

表1 三大文化圏の形と色の比較表<sup>3)</sup>

	ヨーロッパ文化圏	オリエント文化圏	中国・日本文化圏
①基本素材	石の芸術	土の芸術	木の芸術
②主な素材	大理石	陶器、ガラス	杉、樟、柏
③主な芸術	建築、彫刻	建築、陶器	建築、仏像
④主な芸術形態	丸彫	陶板連続文様 レリーフ(浮彫)	彩色、絵画
⑤主な色素	植物染料	鉱物染料	植物染料
⑥主な色体系	モノカラー	ポリカラー	モノカラー
⑦重要色	白(+赤)	青、青緑	白(+黒)
⑧光への態度	光と影の重視	同光度	同光度
⑨色の濃淡	光の濃淡による表現	フラット	濃淡の美
⑩形の美	量感(ボリューム)	フラット	線の美
⑪形の種類	幾何文様	唐草/幾何文様	風景、草花文様
⑫遠近法	遠近法	フラット	複眼同視点
⑬自然への態度	自然を克服	自然を加工	自然と融和

であったが、土を焼成する過程の中で、温度の変化によって、さまざまな色を発する土があることを発見、土の中から宝石を求めた。ヨーロッパや我が国では、色素を植物質に求めたのに対し、オリエントでは土の中から、紅褐色の染料をとり、白色陶土をとり、また酸化水銀(Ⅱ)から赤色を求めた。そして、ガラスや陶器の製造とそれらを着色する釉薬、皮革や織物を染める染料を作り上げた<sup>1)</sup>。

表2 重要な天然染料

我が国では木で建築物を造り、ねずみ色や茶色の壁、木目の美しい板張りの天井、欄間の木彫り、床の間の掛軸、自然の花を活けた花瓶など、白、黒がすべての色を表徴する色と考え、モノカラーを中心とした色彩の世界を展開する<sup>1)</sup>。

このように、三つの文化圏では、それぞれ異なった価値体系の基本色から発展を遂げてきたが、現在では、いずれもポリカラーの時代を迎え、新しい色の体系が成長しつつある。

## 2 天然色素から天然色素の化学合成へ

19世紀中ごろ(1856年にパーキンが最初の合成染料を発明するまで)、三千余種にも及ぶ染料が実用に供されていたといわれているが、そのほとんどが古代エジプト時代には使われていたという。このような染料はすべて、自然界に産する鉱物や貝、昆虫、動物、植物から作られた天然色素であった。天然色素のうち、染料として用いられるものを天然染料という。

天然染料のうち、黄色系染料は最も多いが、赤色系、青色系および黒色系染料に比して着色力が低く、堅牢性(とくに日光堅牢度)に乏しい。黄色系染料はおもにフラボン(1)、カルコン(2)およびポリエン(3)の比較的不安定な発色系からなるので、すぐれた合成黄色染料によって完全に駆逐された。一方、アントラキノン(4)とインジゴ(5)発色系は天然赤色および青色染料にみられ、合成染料の発展に多くの知見を提供した<sup>2)</sup>。

### 2.1 黄色染料

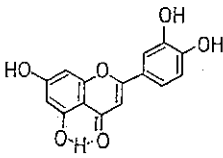
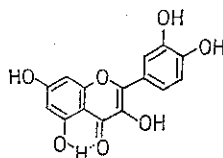
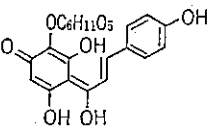
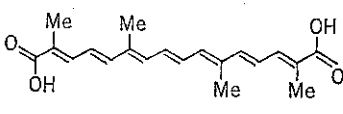
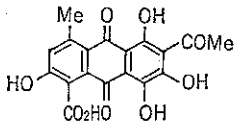
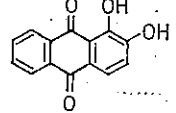
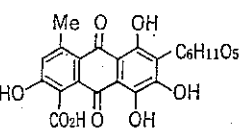
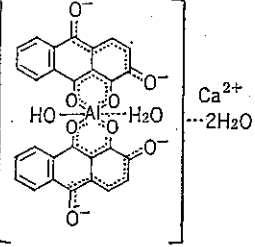
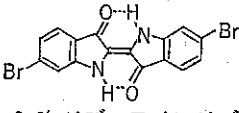
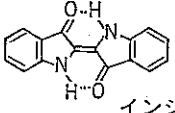
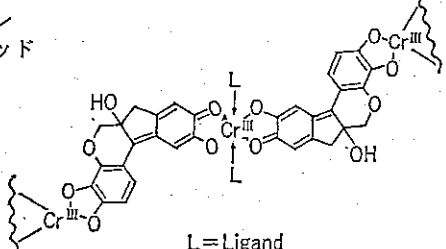
すべての黄色染料は植物色素である。中世紀の最も重要な黄色染料はウエルド(Weld)で、ロビン・フッド一族で有名なリンカーン・グリーン(鮮緑色のラジャ)を染色するのに大青と混用された。

### 2.2 赤色染料

スカーレット用染料としてはケルメス(Kermes)が古く(4世紀ころ)から使用されていたらしい。ケルメスは地中海沿岸地方産のかしの木にすむエンジムシの雌虫を乾燥したもので、非常に高価であったが、チリアンパープル(Tyrian Purple)がさらに高価であったため、ケルメスが代用されていた。ローマ法王、パウロ2世は1466年カーディナル(枢機卿)パープルを制定したが、それは初めからケルメスで染めたものであった。

ところが、コロンブスのアメリカ大陸発見によって、16世紀にはコチニール(Cochineal)が登場し、19世紀には、ケルメスはマーケットから追放されてしまい、コチニールに取って代わられてしまう。コチニールはメキシコ産サボテンに寄生し、繁殖しているエンジムシから作られ、ケルメスよりも鮮明度に優れている。

最も重要な赤色染料はアリザリン(Madder, アカネの根)である。アリザリンは植物色素であるが、ケルメスとコチニールとともにアントラキノン(4)のヒドロキシ誘導体である。合成アントラキノン染料は今日広く用いられており、顕著な耐光性と鮮明色調で知られている。19世紀ルイ・フィリップ王は軍人に赤ズボンと赤帽の着用を指令したが(英国陸軍の赤コートも有名)、これらはいずれもアリザリンで染められた。またアリザリンは殺菌消毒力を持ち、血の色に似ているところから、これで染めた軍服は戦闘で流される血の刺激を視覚的に低減させるなど、色素は薬用効果や人間の情緒的・心理

<p>黄色</p> <p>①フラボン ②ウエルド</p>  <p>ルテオリン</p>  <p>ケルセチン</p> <p>①カルコン ②ベニバナ</p>  <p>カルタミン</p> <p>①フラノボール ②クワシトロン</p>  <p>クロセチン</p>
<p>赤色</p> <p>①アントラキノン ②ケルメス</p>  <p>ケルメス酸</p> <p>①アントラキノン ②アカネ(アリザリン)</p>  <p>アリザリン</p> <p>①アントラキノン ②コチニール</p>  <p>カルミン酸</p> <p>①アントラキノン ②トルコ赤</p>  <p>Ca<sup>2+</sup> ---2H<sub>2</sub>O</p>
<p>紫色</p> <p>①インジゴ ②チリアンパープル</p>  <p>6,6'-ジブロモインジゴ</p>
<p>青色</p> <p>①インジゴ ②インジゴ</p>  <p>インジゴ</p>
<p>黒色</p> <p>①クロマン ②ログウッド</p>  <p>L=Ligand</p>

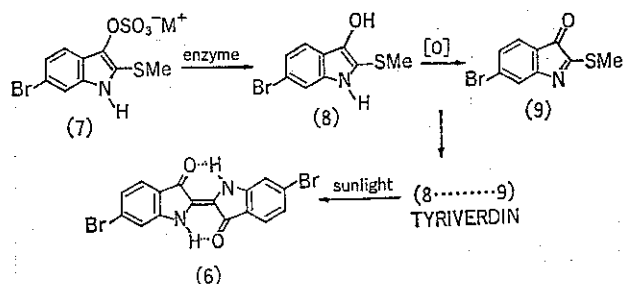
①発色系、②染料例

的効果に対しても活用された。アリザリンは主として金属媒染で用いられ、有名なのはアルミニウムとカルシウム混合物によるトルコ赤 (Turkey Red) であって美しい青味赤色色調で高い堅牢性をもつ。なお、合成アリザリンは 1868 年グリーベとリーベルマンによって合成され翌年工業化された。

### 2.3 紫色染料

色はその昔、地位の象徴だった。洋の東西を問わず、紫は高貴な色とされており、ローマ帝国では地中海の東海岸に生息する貝から採れる紫色の色素、チリアンパープル (皇帝紫、古代紫ともいわれる) で染めた衣服をまとえるのは皇帝や元老院の議員などに限られていたし、我が国平安朝では、ムラサキ (シヨニン) という草の根からとり出した色素で染めた紫色の衣を着ることが許されるのは三位以上の人であったという。このように特殊な色が珍重されたのは、その色素がわずかししか採れず (たとえば、チリアンパープルは 12 000 個の貝からわずか 1.4 g しかとれなかったという)、繊維に染まる力が弱く、色が落ちたり、あせたりしやすかったからである。

チリアンパープルの構造は 1909 年に 6,6'-ジプロモインジゴと決定されたが、最近その生成機構も解明された (Scheme 1)。すなわち、軟体動物からのクリーム色前駆体は 7 であるが、酵素的に加水分解されて 8 となり、この一部が 9 に空気酸化されると 8 と 9 の 1:1 キンヒドロ型錯体を形成し、これが日光で 6 になる<sup>2)</sup>。



Scheme 1

### 2.4 青色染料

青色染料大青 (Woad) はインジゴ (Indigo) が出現するまでは、ヨーロッパで広く栽培されたものであった。中世では、大青という言葉は財産を意味していた。この大青にインジゴが圧迫を加えてゆくことになり、18 世紀後半、イギリスがインドを支配するに至り、そのマーケットを独占し、インジゴ・ブルーは流行色となった。また古代エジプトにおいてもインジゴが栽培されていたらしく、エジプトのミイラの着衣がインジゴで染められていたという。天然インジゴには防虫作用があり、これで染色した着衣 (下級武士や農婦など) を着ていれば、ハブや虫が寄りつかない。なお、天然インジゴと同じ化学構造をもつ合成インジゴの合成が研究され、1890 年に工業的に生産 (Heumann) されるに及んで、天然インジゴは次第に駆逐されることとなった。我が国でも「阿波の藍」として有名であったが、現在では全く合成品で占められており、ブルージーンズの染色に多用されている。

### 2.5 黒色染料

唯一の重要な黒色染料はログウッド (Logwood) である。小きょう木の心材からとれるヘマチン (Haematin,

10) は赤色であるが、クロム塩で処理すると黒色となり、法衣の染色に多用され、僧侶の身分を明示した。

## 3 天然染料から合成染料へ

19 世紀にはいつて有機化学が進歩するとともに天然色素の分解や分析によってその化学組成の解明に努力がなされた。他方、石炭の乾留によってガス (燈用) とコークス (製鉄用) を得る際に副生するコールタールは、その処理に窮していたが、この成分の分離確認と利用が研究されていた。とくにランゲがコールタールから得たアニリンが、実はウンベルドルベンが 1826 年にインジゴの分解によって得たものと全く同一物質であることが確認されたことは、コールタール成分から天然色素が合成できる可能性を強く示したものである。パーキン はコールタールより得た粗製アニリンの酸化によってマラリアの特効薬キニーネを合成しようとして試みた際、偶然に高貴な色とされていた紫色の物質をえて、これが絹用染料として用いられることを認め、ここに最初の合成染料、モーブが出現した。1856 年、パーキン 18 歳のときで、翌年工業化された。その当時、モーブは白金なみの値段で取り引きされたので、大きなセンセーションを巻き起こし、化学者たちを同様の研究へと駆り立て、自然 (天然色素の化学構造) の模倣から自然 (天然色素の性能) をしのぐもの (合成染料) をつくりたいという化学者の夢が実現された。そして多彩な色をもつ堅牢な染料が数多く開発され、現在では天然染料の使用はまれであるが、伝統工芸品あるいは手芸品などの一部の分野では天然染料が好んで使用され、草木染めや古代紫染めと呼ばれている。

## 4 食品用天然色素

天然色素のなかには、食品の着色料や化粧品、薬用に用いられるものが多く (1000 種以上)、近年、ムラサキ (シヨニン)、ウコン、アカネ、ベニバナなどの色素の細胞培養などバイオテクノロジーによる効率的な生産技術が確立されてきた。

カロチン系色素には  $\beta$ -カロチン、パプリカ色素、アナトー色素のような油溶性のものや、クロシンのような水溶性のものがある。

フラボン系色素は、その代表的なものがアントシアニン系色素で、花卉中では美しい色を保つが、水に溶出すると速やかに退色する。この原因はアントシアニン骨格のアンヒドロ塩基が容易に水和するためであり、配糖体を高度にアシル化すると、分子内スタッキング効果で安定化されるという<sup>3)</sup>。その他カルコン系のベニバナ色素がある。

キノン系色素としては、コチニール色素、ラック色素、アカネ色素が代表的なものである。

その他、クロロフィル、スピルリナ色素、カカチ色素、カラメルなども着色料として使われている。

### 文 献

- 1) 城 一夫, "カラーアトラス 5510", 光村推古書院 (1986).
- 2) P. F. Gordon and P. Gregory, "Organic Chemistry in Colour", Springer-Verlag (1983).
- 3) 後藤俊夫, 近藤忠雄, "有機合成化学", 46, 426 (1988).
- 4) 大河原 信, 北尾梯次郎ほか編, "色素ハンドブック", 講談社サイエンティフィック (1986).
- 5) 飛田満彦, 北尾梯次郎ほか編, "カラーケミカル事典", シーエムシー (1988).